

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—128276

⑪ Int. Cl.³
D 06 M 15/66

識別記号

庁内整理番号
7107—4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリウレタン弾性繊維用油剤

敦賀市杵見94号7の2

⑯ 特 願 昭56—11927

⑰ 発 明 者 北坂仁郎

⑱ 出 願 昭56(1981)1月28日

敦賀市東洋町3番11号

⑲ 発 明 者 竹内秀夫

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社

敦賀市呉羽町8番3号

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉑ 発 明 者 今井房夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン弾性繊維用油剤

2. 特許請求の範囲

1. 粘度8～50センチストークスのジオルガノポリシロキサンおよび粘度200～5000センチストークスのポリエーテル変性シリコンを必須成分として含有し、両成分の比率が15～80:1(重量比)で、かつ両成分合計で全油剤中に60～98重量%含有することを特徴とするポリウレタン弾性繊維用油剤。

2. ポリエーテル変性シリコンを全油剤中に1～5重量%含有する特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン弾性繊維用油剤。

3. 発明の詳述な説明

本発明はポリウレタン弾性繊維用油剤に関するものであり、更に詳しくは弾性糸同士の粘着性が小さく解着性にすぐれ、しかも摩擦抵抗が弾性糸の走行速度に無関係に常に小さいポリウレタ

ン弾性繊維を得るための油剤に関するものである。

ポリウレタン弾性繊維は他の衣料用繊維に比べてヤング率が低く、非常に伸びやすいので、縫製、組立等の後加工工程におけるガイド等との摩擦抵抗は特に小さくしなければならない。また糸同士の粘着性が大きいので粘着防止性を有する油剤を付与しなければテープ上で糸が互いに粘着して解着性が悪くなり、後加工工程で糸切れが多発する欠点を有している。したがって、糸の摩擦抵抗を低下させ(いわゆる平滑性を良くし)、更に解着性を向上させることが重要であり、そのためにポリウレタン弾性繊維は他の合成繊維に比べるとかなり多量の油剤を紡糸工程で付与させるのが常である。特に近年、ポリウレタン弾性繊維は600～800ロ/分という大きな速度で使用されることから、高速走行時における摩擦抵抗を特に小さくすることが要求されている。ところが油剤付着率が高くと、糸が接触する目標のガイドや針付等に油剤やスカム(油剤成分によつて抽出された糸中のオリゴマーや油剤中の固体または高粘度成分が固

体またはペースト状になつて分離したもの)が多量に付着するから、製品汚損や口筒吸引による目詰り等を生じる欠点があり、たびたび掃除する必要が生じる。またターズやビームから油剤のしみ出しを起こして、器具、模紋等を汚染する欠点も有している。

従来、糸の粘着性と口筒抵抗を小さくするため、平滑剤としてタルクを用いたり、食物油を主体とし、これに種々の高級脂肪酸エステル、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、高級脂肪酸のエチレンオキシド付加物、金目石けん、変性シリコン等を配合した配合油剤を用いることが試みられている。しかし、これらの方法も十分な粘着防止効果を得られなかつたり、平滑剤が紡糸機、盛経機、貯機等に大きな口筒を生じさせたり、盛経、貯立の工程でスカムを発生し、糸切れ、製品品位低下等を惹起する等の欠点を有している。

本発明者等はこのような現状にかんがみ、少量の油剤付着率ですぐれた効果を発揮するポリウレタン弾性纖維用油剤を開発するべく鋭意研究の結

ノポリシロキサンとヒドロキシル基末端ポリエーテルとの反応、珪素原子に結合したオルガノポリシロキサンとアルケニルオキシ基末端ポリエーテルとの反応、珪素原子に結合したハロゲン置換1価炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンまたはシランとポリエーテルのアルカリ金属塩との反応、ヒドロキシルアルキル基含有オルガノポリシロキサンまたはシランとアルキレンオキシドとの反応、低級アルコキシ基をもつオルガノポリシロキサンとヒドロキシル基末端ポリエーテルとの反応等によつて得られるブロックまたはグラフト型の共重合シリコンであり、ジオルガノポリシロキサンに不溶な程度にまで変性されたものが用いられる。なお、ポリエーテル部分はポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ランダムまたはブロック、ポリ(オキシエチレン・オキシブチレン)ランダムまたはブロック等であり、ポリエーテル部分の珪素原子から遠い片方の末端基はアルキル基、フェニル基等で封鎖され

、本発明に到達した。すなわち、本発明は粘度8～50センチストークスのジオルガノポリシロキサンおよび粘度200～5,000センチストークスのポリエーテル変性シリコンを必須成分として含有し、両成分の比率が15～60:1(重量比)で、かつ両成分合計で全油剤中に40～95重量%含有することを特徴とするポリウレタン弾性纖維用油剤である。

以下、本発明の油剤を更に詳細に説明する。

本発明の油剤は主たる有効成分として次の2種の化合物を含有する。

I 粘度(25℃)8～50センチストークスのジオルガノポリシロキサン

II 粘度(25℃)200～5,000センチストークスのポリエーテル変性シリコン

ジオルガノポリシロキサンとしては、通常ジメチルポリシロキサンが好ましいが、メチル基の1部は他のアルキル基、フェニル基等の1価の有機基で置換されていてもよい。またポリエーテル変性シリコンとしては、珪素原子に結合したオルガ

ノポリシロキサンとヒドロキシル基末端ポリエーテルとの反応、珪素原子に結合したオルガノポリシロキサンとアルケニルオキシ基末端ポリエーテルとの反応、珪素原子に結合したハロゲン置換1価炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンまたはシランとポリエーテルのアルカリ金属塩との反応、ヒドロキシルアルキル基含有オルガノポリシロキサンまたはシランとアルキレンオキシドとの反応、低級アルコキシ基をもつオルガノポリシロキサンとヒドロキシル基末端ポリエーテルとの反応等によつて得られるブロックまたはグラフト型の共重合シリコンであり、ジオルガノポリシロキサンに不溶な程度にまで変性されたものが用いられる。なお、ポリエーテル部分はポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ランダムまたはブロック、ポリ(オキシエチレン・オキシブチレン)ランダムまたはブロック等であり、ポリエーテル部分の珪素原子から遠い片方の末端基はアルキル基、フェニル基等で封鎖され

ていることが好ましい。変性シリコン中のポリエーテルの占める割合は通常10重量%以上であることが好ましく、またオルガノシロキサン部分の占める割合が10重量%以上であることが好ましい。

ジオルガノポリシロキサンとポリエーテル変性シリコンとの比率は15～60:1(重量比)である。ポリエーテル変性シリコンの比率がこれ以下になると低速走行における平滑性が不充分となり、一方ポリエーテル変性シリコンが上記比率を越えると、たとえ後述する両成分のつなぎ油を添加しても両成分の相溶性が悪化する欠点を有する。

本発明において用いるジオルガノポリシロキサンとポリエーテル変性シリコンとは相溶性がないからこれらを均一に混合し、安定な油剤とするために適当な媒体——つなぎ油——が用いられる。つなぎ油を用いても油剤は均一透明にならず、懸濁状態になる場合もあるが、放置安定性が良ければ、すなわち相分離しなければ油剤として用いる

ことができる。

次に本発明の油剤における各有効成分の作用について説明する。ジオルガノポリシロキサンは高温での平滑性に特に有効であり、すなわち糸の走行速度が800ロ/分以上の高温になつたときに優れた平滑性（口縁抵抗が小さい）を示す。このものの平滑作用はその粘度の大小によつてはあまり変化しない。したがつて、ジオルガノポリシロキサンの粘度は油剤全体の粘度を50センチストークス以下のオイルングに便利な値に調整するために他の配合成分の粘度との調和において適宜選定するとよい。しかしながら、通常100センチストークスを越えると配合油剤の粘度が大きくなり油剤の均一付与が困難となるばかりか口縁抵抗も大きくなる欠点を生じる。ジオルガノポリシロキサンは糸中のオリゴマーとは相溶性がなく、また各種添加剤とも相溶性が小さく、したがつてジオルガノポリシロキサンを高温で使用するも後加工工程におけるスカム発生は著しく抑制することができる。

ーテル変性シリコーンの粘度が低過ぎると糸同士の間隙防止効果が不充分となるほか低温での摩擦抵抗が大きくなる欠点を有している。また、高粘度過ぎるとジオルガノポリシロキサンとの相溶性が悪化するほか、少量の油剤を均一付与することが困難となる。

本発明において用いるポリエーテル変性シリコーンはジオルガノポリシロキサンに不溶であり、また本発明の上記2成分に加えて更に配合することのできる食物油にも不溶である。したがつて、ポリエーテル変性シリコーンをジオルガノポリシロキサンと均一に混合して安定な油剤を得るためには適当な媒体、いわゆるつなぎ油を用いる必要がある。用いられるつなぎ油としては特に限られるものではないが、本発明に用いる油剤成分の効果を最大限発揮し得ること、および酸化窒素ガスに対する繊維の着色防止性（黄変防止性）から下記化合物が好ましい。

- ① 炭素数12～20の脂肪族アルコール
- ② 炭素数2～20の飽和脂肪酸と炭素数1～

一方、ポリエーテル変性シリコーンは単独でも粘着防止作用を有する化合物であり、しかも口縁、特に糸の走行速度の小さい低速口縁にも優れた効果を有する。

ところでポリウレタン弾性繊維の後加工工程、たとえば捻立、盛経、リワインド等の工程における糸条の走行速度は1ロ/分程度の低速の場合から800ロ/分以上の高速の場合まであり、極めて多様である。ところが糸条の平滑性には速度依存性があり、低速で平滑性が良好な糸が高速でも良好であるとは限らない。したがつて、ポリウレタン弾性糸に付与させる油剤としては、低速から高速までのあらゆる速度における平滑性を向上させる能力を持つものであることが望まれる。本発明において用いるジオルガノポリシロキサンは高温で、一方ポリエーテル変性シリコーンは低速で各々平滑性を向上させる能力を持ち、各々の成分比、油剤中に占める含有率を適宜変化させることにより、広範な走行速度における口縁抵抗を低下させることに成功したものである。なお、ポリエ

80の飽和脂肪族アルコールとから得られる炭素数が12以上のエステル

- ③ 炭素数7～20の1～8価の芳香族カルボン酸と炭素数1～20の飽和脂肪族アルコールとのエステル

- ④ 炭素数12以上のエーテルまたはポリエーテル（但し、エーテル結合の数は6以下）

以上のようなつなぎ油を単独あるいは複数組合せることによりジオルガノポリシロキサンとポリエーテル変性シリコーンとを均一に混合させることができる。油剤によつては糸中のオリゴマーを溶出するものもあり、そのような油剤をつなぎ油として用いればスカム発生の原因となるため不適当である。したがつて、つなぎ油の選定に当つて糸中のオリゴマーとの相溶性を充分考慮する必要がある。また、つなぎ油は摩擦抵抗の低下に対して顕著な効果を有さず、また解舒性改良の効果も小さいことから油剤中への配合量もできるだけ少なくするのが好ましく、ジオルガノポリシロキサンとポリエーテル変性シリコーンとの合計が全油剤

に対し40～95重量多であることが好ましい。

なお、全油剤中に占めるポリエーテル変性シリコンの割合は1～5重量多が好ましい。

以下、実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の部および多はことわらない限り重量基準である。また実施例中における解舒性とはテーズの最内層の糸を駆動ローラーおよび捲取りローラーを用いて安定に捲取るために最小限必要な伸長の割合である。平滑性(A)はレーダー法によつて測定した。ただし、摩擦体はクロム梨地メッキした金属製のものであり、その回転時の表面速度は0.9 m/分である。測定試料にかけた荷重は糸1本当たり0.1 gである。平滑性(B)は編針の摩擦面に対する糸の摩擦係数で評価することができる。測定は計測器工業社F-Meter R-1182で行ない、その測定原理は次のとおりである。

即ち、糸を編針に摩擦角 α で掛け一方向に糸を走行させ、この時の編針の通過前後で糸張力を測定し、これより次式により摩擦係数を求める。なお、速度は0 m/分から500 m/分まで変えら

れるものである。

$$f = \frac{1}{\alpha} (\ln t_1 - \ln t_2)$$

t_2 = 入力側の糸張力 (g)

t_1 = 出力側の糸張力 (g)

α = ラジアンで表わした摩擦角

\ln = 自然対数

f = 摩擦係数

スカムテストは次の方法によつて評価される。

10 m/分で解舒され、80 m/分まで捲取られている糸にカミソリの刃をあてたとき、カミソリに付着する白色の粘着性物質の量を肉眼で判定した。

実施例1

メチレンビス(4-フェニルイソシアネート) 10部と分子量1500のポリテトラメチレングリコール80部とを80℃で60分間反応させてプレポリマーを得、これをジメチルホルムアミド90部に溶解し、0℃に保ちながらジメチルホルムアミド80部に溶解した1,2-プロピレンジアミン1.4部と反応させた。得られた粘稠重合体溶

液(80℃における粘度1800ポイズ)を孔径0.15mm、孔数80の紡糸口金を通して250℃に加熱された気流中に紡出し、形成された糸条を溶解含有率が1%になったところで機械的仮撚により収束した後、油剤を付与し、200 m/分で捲取つて重量500 gのテーズを得た。

油剤組成を種々変更して得られたポリウレタン弾性糸とそのテーズについて品質を調べた結果を第1表に示した。表から明らかな様に、本発明の油剤を用いた場合は低い油剤付着率でも十分な効果(優れた解舒性、平滑性)を示し、スカム発生や油剤浸出もなかつたが、類似組成の油剤による比較例ではこのようにすべての点で良好な結果を示すものはなかつた。

表 1

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
油剤組成(%)	100	50	—	—	45	45	50	60	60	80
ポリブチレンジエーテル (10cat.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリブチレンジエーテル (3200cat.)	—	—	10	10	15	15	15	1	2	5
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	—	—	—	10	5	—	7	—	—
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	15	15	15	28.5	10	—	17	—	—
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	15	15	15	15	10	30	15	8	—
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
ポリブチレンジエーテル (7001)	—	—	—	—	—	—	8.5	—	—	—
鉱物油(6000)	—	20	60	60	—	25	10	—	10	15
油剤組成(%)	5	9	5	16	9	9	9	5	5	5
油剤組成(%)	20	18	16	15	15	21	18	18	17	20
油剤組成(%)	10	0.8	0.9	0.5	0.4	0.6	0.8	0.5	0.4	0.4
油剤組成(%)	0.19	0.25	0.30	0.31	0.22	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20
油剤組成(%)	少	少	多	多	少	少	少	少	少	少
油剤組成(%)	少	少	多	多	少	少	少	少	少	少

実施例 2

実施例 1 と同様にして組成を変化した油剤の性能を評価し、その結果を第 2 表に示した。本発明の油剤が優れた解舒性、平滑性を与え、しかもスカム、油剤浸出が少なくポリウレタン弾性糸用油剤として好適であることを示した。

第 2 表

油剤	第11 比較例	第12 本発明	第13 比較例	第14 比較例	第15 比較例	第16 比較例	第17 比較例
シタムポリウレタン	(20 cet) (63)	(20 cet) (63)	(20 cet) (63)	(20 cet) (30)	(20 cet) (64.5)	(20 cet) (60)	(100 cet) (63)
ポリエーテル樹脂 (ポリエーテル樹脂 1.5 重量%)	(150 cet) (2)	(500 cet) (2)	(200 cet) (2)	(200 cet) (5)	(200 cet) (0.5)	(200 cet) (5)	2
シタムポリウレタン	5	5	5	15	5	6	5
インプロピルメチルシリケート	10	10	10	20	10	10	10
インプロピルメチルシリケート	20	20	20	30	20	20	20
油剤付着量 (g)	6	6	6	6	6	6	6
解舒性 (g)	18	12	10		18		18
平滑性 (A)	10	0.5	0.5		0.8		1.0<
平滑性 (B)	0.25	0.23	0.22		0.30		0.23
スカム	少	少	少		少		少
油剤浸出	少	少	少		少		少

特許出願人 東洋紡績株式会社